

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-153865

(43)Date of publication of application : 08.06.1999

(51)Int.CI. G03F 7/033
G03F 7/00
G03F 7/004
G03F 7/11

(21)Application number : 10-239875 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1998 (72)Inventor : TANIZAKI AKIO
NAKANO HIROKO

(30)Priority

Priority number : 09268223 Priority date : 16.09.1997 Priority country : JP

(54) PHOTOSENSITIVE STRUCTURAL BODY FOR FLEXOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive structural body for a flexographic printing plate for a plate making process in which an image converted into digital information is directly drawn on a plate using an IR laser beam, and to provide a photosensitive structural body for a flexographic printing plate in which good adhesion strength is obtd. between a shielding layer against non-IR rays and a photosensitive resin layer, peeling of the shielding layer against non-IR rays is prevented, and a developing solvent can be selected from various solvents.

SOLUTION: The structural body is obtd. by successively stacking (a) a supporting body, (b) a photosensitive resin layer and (c) a shielding layer against non-IR rays which can be removed with IR laser light. The binder polymer in the layer (b) is a thermoplastic elastomer prepared by polymn. of monovinyl- substd. aromatic hydrocarbons and conjugate dienes. The binder polymer in the layer (c) is a copolymer made of a monovinyl-substd. aromatic hydrocarbon and a conjugate diene, or the copolymer is further subjected to hydrogenation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.2005

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application]

**other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]**

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

**[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]**

**[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]**

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) A base material layer and the photopolymer layer containing the thermoplastic elastomer obtained by being on (b) (a) layer and carrying out the polymerization of the conjugated diene to mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon as a binder polymer, (c) In the photosensitive construct for the flexographic printing versions which consists of a shielding layer of resectable non-infrared radiation with the infrared laser which is on the (b) layer and contains a binder polymer, the infrared absorption matter, and the shielding material of non-infrared radiation (c) Photosensitive construct for the flexographic printing versions characterized by carrying out hydrotreating of the copolymer with which the binder polymer of a layer consists of mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon and conjugated diene, or the copolymer which consists of mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon and conjugated diene.

[Claim 2] (c) The photosensitive construct for the flexographic printing versions according to claim 1 characterized by preparing the (d) cover sheet further on a layer.

[Claim 3] (c) The photosensitive construct for the flexographic printing versions according to claim 1 or 2 whose binder polymer of a layer is the styrene-conjugated diene copolymer whose styrene content is 60 to 90 % of the weight.

[Claim 4] (c) The photosensitive construct for the flexographic printing versions according to claim 1 or 2 whose binder polymer of a layer is the hydrogenation object of the styrene-conjugated diene copolymer whose styrene content is 10 to 50 % of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photosensitive construct for the flexographic printing versions corresponding to the platemaking process which carries out direct writing of the image used as digital information using infrared laser, without using a photograph negative.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the conventional photosensitive construct for the flexographic printing versions, what used polyester film etc. as the base material and carried out the laminating of the photopolymer layer containing at least one initiator which induces thermoplastic elastomer, at least one monomer, and a radiation on it is common.

[0003] As a procedure of engraving the flexographic printing version from such a photosensitive construct for the flexographic printing versions, ultraviolet-rays exposure is first given to the whole surface through a base material (back exposure), and a thin uniform hardening layer is prepared. Subsequently, image exposure (relief exposure) is carried out to the field of a photopolymer layer through a negative film, an unexposed part is flushed with the solvent for development, and it obtains, desired image, i.e., relief image, and becomes the printing version. On the sensitization layer, the thin film often called a slip layer or a protective layer is prepared here in order to make contact in a negative smooth.

[0004] The technique about the photosensitive construct for flexographic plates which can carry out direct writing of the image information digitized not using the negative film on the other hand, and its platemaking approach is also known. The technique obtains a desired image by excising alternatively the film which covers the non-infrared radiation formed on the photopolymer layer with infrared laser based on the digital information processed by computer. After drawing an image on a photopolymer layer, the conventional platemaking process is applicable as it is.

[0005] That is, relief exposure is given from the image side drawn with infrared laser in back exposure from the base material side using the existing aligner, and it becomes the flexographic printing version through a development process after

that. This platemaking approach does not need to make a new negative, when correction of an image arises compared with the approach using the conventional negative film, and since it can respond by correcting the digitized image data on a computer, it has the advantage in which time amount and an effort can be saved. Moreover, as compared with the conventional negative, it is advantageous also in dimensional stability, and this leads to improvement in the repeatability of a relief image, as a result printing quality.

[0006] By JP,8-305030,A, using an immiscible thing substantially with at least one low-molecular matter of a photopolymer layer as the binder polymer about the shielding layer of resectable non-infrared radiation with infrared radiation is describing. As an example of the binder polymer used in order to realize such a property The graft copolymer of a polyamide, polyvinyl alcohol, and a polyvinyl alcohol/polyethylene glycol, A both-sexes interpolymer, alkyl cellulose, a hydroxyalkyl cellulose, The copolymer of a nitrocellulose, ethylene, and vinyl acetate, cellulose acetate butylate, The copolymer of the copolymer of the polybutyral, annular rubber, styrene, and an acrylic acid, a polyvinyl pyrrolidone, a polyvinyl pyrrolidone, and vinyl acetate, combination with these polymers group, etc. can be mentioned.

[0007] However, in the shielding layer of the non-infrared radiation prepared from these polymer groups, the fault resulting from compatibility with the low-molecular matter of a photopolymer layer being scarce often arises. For example, when the compatibility of the shielding layer of non-infrared radiation and a photopolymer layer cannot but become a small combination, the adhesion force is small, and in case a cover sheet is exfoliated before laser drawing, it often happens to be stripped off the shielding layer of non-infrared radiation partially exfoliated from a photopolymer layer, and adhered to the direction of a cover sheet.

[0008] Or in case the drum of a laser drawing machine is equipped with a version and it draws, the approach of fixing to a drum on a tape from on a version is common, but when the adhesion force of the shielding layer of non-infrared radiation and a photopolymer layer is not enough, during rotation of a drum, this part exfoliates, a version separates and a serious damage may be given to a version and laser drawing equipment. Although making tape stop before the part is performed after removing beforehand the shielding layer of the non-infrared radiation of the periphery of a version from a photopolymer layer in order to avoid such a thing, the productivity of a platemaking activity is made to fall remarkably.

[0009] Between the shielding layer of the non-infrared radiation adjusted using a further above-mentioned polymer group, and a photopolymer layer, the soluble difference over a development solvent exists not a little. Therefore, there is the actual condition that the solvent suitable originally for the photopolymer layer which occupies most photosensitive constructs for the flexographic printing versions cannot be used as a developer.

[0010] The thermoplastic elastomer which consists of a styrene derivative and a polymer of a conjugated diene monomer is used for the photopolymer layer of the typical photosensitive construct for the flexographic printing versions as a binder polymer.

[0011] The non-chlorine-based solvent which mixed alcohols to the petroleum

system hydrocarbon or the ester solvent instead of the chlorine-based solvent for atmospheric control as a developer has come to be used. However, when the solvent of a non-[these] chlorine system is used, the soluble difference over the solvent of the shielding layer of resectable non-infrared radiation may become a cause with a photopolymer layer and infrared radiation, and fault may occur.

[0012] For example, if a development solvent like 3-methoxy butyl acetate is used when the photopolymer layer which makes thermoplastic elastomer a binder polymer, and the shielding layer of the non-infrared radiation which makes a polyamide a binder polymer are combined, washing [of the shielding layer of non-infrared radiation] will become inadequate, and unevenness will arise in the development of a photopolymer layer. Moreover, also when the shielding layer of the non-infrared radiation which makes cellulose acetate butylate a binder polymer is combined, if the development solvent which consists of combination of a petroleum system hydrocarbon and alcohols is used, since solubility is inadequate too, the fault of the depth of the relief after development not serving as homogeneity will arise.

[0013] The shielding layer of the non-infrared radiation which does not dissolve still more completely in a development solvent floats in a developer tank, swollen, ***** of the pipe line of liquid circulation is caused, or the reattachment to the version of this suspended matter etc. often causes the serious problem in a platemaking process.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the photosensitive construct for the flexographic printing versions corresponding to the platemaking process which carries out direct writing of the image used as digital information using infrared laser, without this invention using a negative film By using the shielding layer of resectable new non-infrared radiation with infrared laser While aiming at the dissolution of peeling of the shielding layer of the non-infrared radiation which makes the adhesion force with a photopolymer layer good, and may happen at the time of carver sheet exfoliation etc. The wearing workability over the drum of a laser drawing machine is raised, and let it be a technical problem to offer the photosensitive construct for the flexographic printing versions which enables selection of the development solvent in the still larger range.

[0015]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete this invention which this technical problem solved, as a result of examining the above-mentioned technical problem wholeheartedly. That is, this application offers the following invention.

(1) (a) base material layer and the photopolymer layer containing the thermoplastic elastomer obtained by being on (b) (a) layer and carrying out the polymerization of the conjugated diene to mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon as a binder polymer, (c) In the photosensitive construct for the flexographic printing versions which is on the (b) layer and contains a binder polymer, the infrared absorption matter, and the shielding material of non-infrared radiation and which consists of a shielding layer of resectable non-infrared radiation with infrared laser (c) Photosensitive construct for the flexographic

printing versions characterized by making hydrotreating the copolymer with which the binder polymer of a layer consists of mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon and conjugated diene, or the copolymer which consists of mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon and conjugated diene.

[0016] (2) Photosensitive construct for the flexographic printing versions given in the above (1) characterized by preparing the (d) cover sheet further on the (c) layer.

(3) The above (1) whose binder polymer of the (c) layer is the styrene-conjugated diene copolymer whose styrene content is 60 to 90 % of the weight, or photosensitive construct for the flexographic printing versions given in (2).

(4) The above (1) whose binder polymer of the (c) layer is the hydrogenation object of the styrene-conjugated diene copolymer whose styrene content is 10 to 50 % of the weight, or photosensitive construct for the flexographic printing versions given in (2).

[0017] they are dimension stability, such as polyester, steel, and aluminum, at the (a) base material used by this invention -- the film of thickness (75micro-300micro) can usually be used. Moreover, between photopolymer layers, adhesives may be used if needed.

[0018] (b) photopolymer layer in this invention consists of a kind of ethylene nature partial saturation monomer and a photoinitiator at least with the thermoplastic elastomer obtained by carrying out the polymerization of the conjugated diene to mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon as a binder polymer preferably. According to the property furthermore required of this photopolymer layer, additives, such as a sensitizer, thermal polymerization inhibitor, a plasticizer, and a coloring agent, can be included. Moreover, as for the photopolymer layer used for this invention, not sympathizing with infrared radiation is desirable.

[0019] In the thermoplastic elastomer obtained by carrying out the polymerization of the mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon monomer and conjugated diene monomer which are used as a binder polymer of a photopolymer layer, as a mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon monomer, styrene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, p-methoxy styrene, etc. are used, and a butadiene, an isoprene, etc. are used as a conjugated diene monomer, and a styrene-butadiene-styrene block copolymer, a styrene-isoprene-styrene block copolymer, etc. are mentioned as a typical example.

[0020] Moreover, a kind of ethylene nature partial saturation monomer at least is a thing with a binder polymer and compatibility. As an example, alcohol and acrylic acids, such as t-butyl alcohol and lauryl alcohol, Ester with a methacrylic acid, lauryl maleimide, cyclohexyl maleimide, The ester of alcohol, such as maleimide derivatives, such as benzyl maleimide, or dioctyl fumarate, and boletic acid, Furthermore, the ester of polyhydric alcohol, such as hexane JIORUJI (meta) acrylate, nonane JIORUJI (meta) acrylate, and TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, and an acrylic acid and a methacrylic acid etc. can be mentioned.

[0021] Moreover, it can choose from well-known photopolymerization initiators, such as benzoin ether, such as aromatic ketone and benzoin methyl ether, benzoin ethyl ether, benzoin-iso-propyl-ether, alpha-methylol benzoin methyl ether,

alpha-methoxy benzoin methyl ether, 2, and 2-diethoxy phenyl acetophenone, and can be combined and used. [like a benzophenone as a photoinitiator]

[0022] According to the property demanded, additives, such as a sensitizer, thermal polymerization inhibitor, a plasticizer, and a coloring agent, can be included in the photopolymer layer furthermore used by this invention.

[0023] A photopolymer layer can be prepared by various approaches. For example, it is made to dissolve in solvents, such as a suitable solvent, for example, chloroform, tetrachlorethylene, a methyl ethyl ketone, and toluene, and the raw material blended is mixed, it can cast into shuttering, a solvent is evaporated, and it can consider as a plate as it is. Moreover, not using a solvent, it can knead by the kneader or the roll mill, and can fabricate to the plate of desired thickness with an extruder, an injection molding machine, a press, etc.

[0024] The shielding layer of resectable non-infrared radiation is constituted from (c) infrared laser in this invention by a binder polymer, the infrared absorption matter, and the shielding material of non-infrared radiation. In addition, "the non-infrared radiation" used here means beams of light other than infrared radiation, for example, ultraviolet rays etc. the copolymer which becomes a binder polymer from conjugated dienes, such as mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon and butadienes, such as styrene, alpha methyl styrene, and vinyltoluene, and an isoprene, -- or what made hydrotreating the copolymer which consists of mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon and conjugated diene is used.

[0025] The shielding layer of the non-infrared radiation which consists of these binder polymers had good compatibility with the monomer which is the low-molecular matter in a photopolymer layer, and the adhesion force with a photopolymer layer was large, and it was found out that the excision nature and image formation nature by laser of a shielding layer of non-infrared radiation are good.

[0026] Although the content of mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon can realize the engine performance expected by using 10 – 90% of thing here in the copolymer of a mono-vinyl permutation aromatic hydrocarbon monomer and a conjugated diene monomer When especially the content of styrene is the styrene-butadiene copolymer which is 60 to 90 % of the weight The adhesiveness of the front face of the shielding layer of non-infrared radiation resectable at infrared laser is low, and since the exfoliation resistance at the time of imprinting this layer in a photopolymer layer from a cover sheet further is small and exfoliation is easy, it is desirable. Moreover, when a styrene-butadiene copolymer is a block copolymer, above-mentioned effectiveness becomes still more remarkable and it is more desirable.

[0027] When the content of styrene is the hydrogenation object of the styrene-butadiene copolymer which is 10 to 50 % of the weight, the elasticity of the shielding layer of non-infrared radiation resectable at infrared laser is large, and it is [the advantage in which a crack cannot go into a front face easily] and is still more desirable. When the styrene-butadiene copolymer before hydrogenation is block copolymerization also here, above-mentioned effectiveness is still more remarkable and still more desirable. In addition, about the styrene content in a polymer, it can ask by measuring the absorbance of the 260–290nm benzene ring

origin with an ultraviolet spectroscopy photometer.

[0028] A simple substance or a compound with absorption usually strong in 750–2000nm is used for the infrared absorption matter. As an example of such a thing, coloring matter, such as inorganic pigments, such as carbon black, graphite, chromous acid copper, and oxidization chromium, the poly phthalocyanine compound, cyanine dye, and metal thio rate coloring matter, is mentioned. Especially carbon black can be used in the large range whose particle size is 13–85nm, and the sensibility to infrared laser also becomes high, so that particle size is small. These infrared absorption matter is added in the range which gives resectable sensibility with the laser beam to be used. Generally, 10 – 80% of the weight of addition is effective.

[0029] The matter which reflects or absorbs ultraviolet radiation can be used for the shielding material of non-infrared radiation. An ultraviolet ray absorbent, carbon black, graphite, etc. are the good example, and they set up an addition so that necessary optical density can be attained. Generally, it is [2.0 or more] required to add so that it may become 3.0 or more optical density preferably.

[0030] If the preparation approach in the case of using carbon black previously for both an infrared absorbing material and the shielding material of non-infrared radiation is mentioned as an example, the method of preparing a binder polymer solution using a suitable solvent, coating on cover sheets, such as polyester film, since carbon black is distributed there, laminating or press sticking this cover sheet by pressure after that at a photopolymer layer, and making the shielding layer of resectable non-infrared radiation imprint with infrared laser etc. is effective.

[0031] The approach of using together compulsive churning by the impeller and churning using a supersonic wave as an approach of making a binder polymer solution distributing carbon black is effective. Or the approach of dissolving a binder polymer and carbon black in a solvent, after carrying out preliminary kneading using an extruder or a kneader is also owner ** at good distribution of carbon black. Moreover, forcible distribution of the carbon black may be carried out into the polymer in the condition of a latex solution. although the thickness of the shielding layer of non-infrared radiation should be determined in consideration of the sensibility of excision and the shielding effect of non-infrared radiation by infrared laser -- usually -- 0.1 – 20 g/m² -- it is preferably set up in 1–5g/m².

[0032] Although what carried out the laminating of 20–200-micrometer polyester film, polypropylene films, or these films is used for a cover sheet, these exist in order to protect the shielding layer of non-infrared radiation, and before being drawn with infrared laser, they are removed.

[0033] That whose wavelength is 750 to 2000 nm as infrared laser used at a platemaking process can be used. As this type of infrared laser, the semiconductor laser of 750 to 880 nm and 1060nm Nd-YAG laser are common. The generating unit of these laser is controlled by the computer with the drive-system unit, and gives the digitized image information to the photosensitive construct for flexographic plates by excising alternatively the shielding layer of the non-infrared radiation on a photopolymer layer.

[0034] After image drawing by laser is completed, as the ultraviolet-rays light

source used for carrying out photo-curing of the photopolymer layer of the photosensitive construct for flexographic plates, there are a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultraviolet-rays fluorescent lamp, a carbon arc lamp, a xenon lamp, sunlight, etc. Although a desired relief image can be obtained by exposing ultraviolet rays from an image side, in order to make a relief image more stable to the stress at the time of an inquiry of a non-hard spot, it is effective to perform complete exposure also from a base material side.

[0035] Although all can be used if it has the property to dissolve a photopolymer layer, as a development solvent used for probing the unexposed section of the shielding layer of non-infrared radiation, and a photopolymer layer after irradiating ultraviolet rays and making an image form in a photopolymer layer, chlorine-based solvents, such as hydrocarbons, such as ester, such as heptyl acetate and 3-methoxy butyl acetate, a petroleum fraction, toluene, and a decalin, and tetrachlorethylene, etc. are used preferably, for example. Moreover, it is also possible to use for these solvents what mixed alcohols, such as propanol, a butanol, and a pentanol.

[0036] an inquiry of the shielding layer of non-infrared radiation and the unexposed section -- the injection from a nozzle -- or it is carried out by brushing with a brush. The obtained printing version carries out rinse washing, and finishes by carrying out a postexposure after desiccation.

[0037]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, based on an example, the gestalt of operation of this invention is explained concretely.

[0038]

[Example] The partially aromatic solvent of toluene / ethyl-acetate =1/9 was made to dissolve and distribute a kneading--by kneader--the general-purpose color black #10 (Mitsubishi Chemical make) 50 weight section which are 50 weight sections and carbon black with a particle diameter of 84nm, respectively considering polymer shown in examples 1-3 and 1 or 2 or less example of comparison as binder polymer of shielding layer of non-infrared radiation thing, and 5% of the weight of the uniform solution was prepared.

[0039] [Example 1] tough PUREN 315 (the Asahi Chemical Industry nature, styrene-butadiene block copolymer of 20 % of the weight of styrene contents)

[Example 2] ASAPUREN 420 (the Asahi Chemical Industry make, styrene-butadiene block copolymer of 40 % of the weight of styrene contents)

[Example 3] Clayton D-1107 (the product made from shell chemistry, styrene-isoprene block copolymer of 14 % of the weight of styrene contents)

The [example 1 of comparison] macro melt 6900 (the Henkel KGaA make, polyamide)

[Example 2 of comparison] CAB-381-0.1 (the product made from KODAKKU, cellulose acetate butylate)

[0040] Next, on the 100-micrometer polyester film used as the cover sheet of thickness, this solution was applied using the knife coating machine so that the coverage after desiccation might serve as 5-6 g/m², and it dried for 1 minute at 80 degrees C, and the shielding layer of resectable non-infrared radiation was prepared with infrared radiation. When such optical density was measured by DM-

500 (great Japan screen company make), the result of Table 1 was obtained. [0041] Next, the tough PUREN A(Asahi Chemical Industry make, styrene-butadiene-styrene block copolymer) 60 weight section, and the B-2000 (product made from Nippon Oil chemistry, liquid polybutadiene) 30 section weight, 1, 9-nonane diol diacrylate 7 weight section, 2, and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone 2 weight section and the 2,6-di-t-butyl-p-cresol 0.3 weight section were kneaded by the kneader, and the photopolymer constituent was prepared. The photosensitive construct for the flexographic printing versions was fabricated having inserted this photopolymer constituent by the base material of 125micro polyester film, and the shielding layer of the non-infrared radiation on the cover sheet which prepared previously, and having put the pressure of 200kg/cm² for 4 minutes on 130-degree C conditions with the press machine using the 3mm spacer.

[0042] in the examples 1-3, the shielding layer of non-infrared radiation is firmly stuck to the photopolymer layer, and partial, when the cover sheet of this photosensitive construct for the flexographic printing versions is exfoliated and a photopolymer layer is made to imprint the shielding layer of non-infrared radiation -- stop separating -- giving -- it did not accept. On the other hand in the example 1 of a comparison, the fault of being stripped off while a part of shielding layer of non-infrared radiation had adhered to the cover sheet side occurred.

[0043] Next, three heavy exposures were carried out and the shielding layer of each non-infrared radiation was alternatively excised so that these might be fixed to the drum of laser write-in equipment and the halftone dot pattern of 3%-120 line / inch might be obtained using the semiconductor laser of the energy density of 2.2 MW/cm².

[0044] After performing back exposure of 300 mJ/cm² from a base material side first using the ultraviolet-rays fluorescent lamp which has main wavelength for the construct which finished excision of the shielding layer of non-infrared radiation in 370nm on an AFP-1500 exposure machine (Asahi Chemical Industry make), relief exposure of 8000 mJ/cm² was performed succeedingly. The reinforcement which measured the ultraviolet rays from the top lamp whose reinforcement which measured the ultraviolet rays from the bottom lamp which is the side which performs back exposure for the exposure reinforcement at this time using UV-35 filter with an ORC Manufacturing UV illuminometer MO-2 mold machine on the glass plate is a 4.0 mW/cm² and relief exposure side was 7.8 mW/cm².

[0045] Next, the tetrachlorethylene (solvent A) and the tetrachlorethylene / n-butanol (volume ratio: 3/1, Solvent B), NYLOSOLV-II (the BASF A.G. make, Solvent C), 3-methoxy butyl acetate (solvent D), and toluene (solvent E) as each developer A construct is stuck on the cylinder which AFP-1500 developing machine (Asahi Chemical Industry make) rotates with a double-sided tape. When development is performed for 5 minutes at 25 degrees C of solution temperature, only what used the copolymer of styrene and conjugated diene for the binder polymer of the shielding layer of non-infrared radiation as shown in Table 1 The shielding layer of the non-infrared radiation which floats in a developer melted, and development residues, such as the remainder and reattachment to these printing plates, etc. were not accepted, but good development nature was

accepted to all development solvents.

[0046]

[Table 1]

表 1 非赤外線の遮蔽層のバインダーポリマーと現像性

| | 非赤外線の遮蔽層の バインダーポリマー | 光 学 濃 度 | 現 像 溶 剂 と 現 像 性 | | | | |
|------|------------------------|------------|-----------------|-----|-----|-----|-----|
| | | | 溶剂A | 溶剂B | 溶剂C | 溶剂D | 溶剂E |
| 実施例1 | タフブレン 315 | 3.5 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 実施例2 | アサブレン 420 | 3.2 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 実施例3 | クレイトン D-1107 | 3.3 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 比較例1 | マクロメルト 6900 | 3.8 | 残さ有 | 良好 | 良好 | 残さ有 | 良好 |
| 比較例2 | CAB-551-0.2 | 3.6 | 良好 | 良好 | 残さ有 | 良好 | 残さ有 |

[0047] The partially aromatic solvent of toluene / ethyl-acetate =1/9 was made to dissolve and distribute a kneading-by kneader-example 4 Asa FREX 815 (for Asahi Chemical Industry make and styrene content to be about 77% (measured value by UV spectroscopy) of styrene-butadiene block polymer) 65 weight section, and the general-purpose color black #30 (Mitsubishi Chemical make) 35 weight section which is carbon black with a particle diameter of 30nm thing, and 5% of the weight of the uniform solution was prepared.

[0048] Next, on the 100-micrometer polyester film used as the cover sheet of thickness, this solution was applied using the knife coating machine so that the coverage after desiccation might serve as 5-6 g/m², and it dried for 1 minute at 80 degrees C, and the shielding layer of resectable non-infrared radiation was prepared with infrared radiation. There was no adhesiveness, the front face of the shielding layer of this non-infrared radiation was easy handling, and when it measured optical density, it was about 3.2.

[0049] Next, the photosensitive construct for the flexographic printing versions was fabricated in the same way as a previous example using the shielding layer of the photopolymer constituent used in the example 1, and the non-infrared radiation on a cover sheet. When the cover sheet of this photosensitive construct for the flexographic printing versions was exfoliated, the cover sheet could exfoliate easily and the shielding layer of non-infrared radiation was able to be promptly imprinted in the photopolymer layer. furthermore, the shielding layer of non-infrared radiation is firmly stuck to the photopolymer layer, and stop separating -- giving -- etc. -- it did not accept. Moreover, the adhesiveness of the front face of the shielding layer of non-infrared radiation was hardly felt also at this time.

[0050] Fix this construct on a tape from on the shielding layer of non-infrared radiation on the drum of laser write-in equipment, and the rotational frequency of a drum is considered as per minute 2000 rotation using Nd-YAG laser of the energy density of 10 MW/cm². The shielding layer of non-infrared radiation was excised alternatively, ** was as having drawn the halftone dot pattern of 3%-120 line / inch in the middle of drawing, and the image good in being fixed firmly was able to be obtained, without a version separating from a drum.

[0051] Next, after giving back exposure and relief exposure in the same way as

the previous example 1, A version is stuck on the cylinder which AFP-1500 developing machine (Asahi Chemical Industry make) rotates with a double-sided tape by using solvent A-E of an example 1 as a developer, respectively. When negatives were developed at 25 degrees C of solution temperature, development was able to be completed within 3 to 7 minutes also to which solvent, and the good relief image without a development residue etc. was able to be obtained.

[0052] Toluene was made to dissolve and distribute a kneading-by kneader-example 5 tough tech M1913 (polymer which gave hydrotreating to styrene-butadiene block polymer of Asahi Chemical Industry make and 30% of styrene contents) 60 weight section, and the general-purpose color black #30 (Mitsubishi Chemical make) 40 weight section which is carbon black with a particle diameter of 30nm thing, and 5% of the weight of the uniform solution was prepared. Next, on the 100-micrometer polyester film used as the cover sheet of thickness, this solution was applied using the knife coating machine so that the coverage after desiccation might serve as 5-6 g/m², and it dried for 1 minute at 80 degrees C, and the shielding layer of resectable non-infrared radiation was prepared with infrared radiation. There was no adhesiveness, the front face of the shielding layer of this non-infrared radiation was easy handling, and when it measured optical density, it was about 4.0.

[0053] Next, the photosensitive construct for the flexographic printing versions was fabricated in the same way as the previous example 1 using the shielding layer of the photopolymer constituent used in the example 1, and the non-infrared radiation on an above-mentioned cover sheet. When the cover sheet of this photosensitive construct for the flexographic printing versions was exfoliated, the cover sheet could exfoliate easily and the shielding layer of non-infrared radiation was able to be completely imprinted in the photopolymer layer. Elasticity was still better, and even if the construct was crooked intentionally, the surface crack etc. was not observed but was good. [of adhesion with a photopolymer layer]

[0054] When [which was depended on laser on the same conditions as an example 4 to this construct] it wrote in, exposure for relief formation was carried out and negatives were developed using the too same solvent A-E as an example 1, development was able to complete any solvent within 3 to 7 minutes, and the good relief image [be / no development residue etc.] was able to be obtained.

[0055]

[Effect of the Invention] Without using a negative film, in the photosensitive construct for the flexographic printing versions corresponding to the platemaking process which carries out direct writing of the image used as digital information using infrared laser, by using the shielding layer of resectable new non-infrared radiation with infrared laser, the adhesion force with a photopolymer layer was made good, peeling of the shielding layer of the non-infrared radiation which may happen at the time of car BASHITO exfoliation etc. was solved, and selection of the development solvent in the still larger range was attained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-153865

(43)公開日 平成11年(1999)6月8日

| (51)Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I |
|--------------------------|-------|---------------|
| G 0 3 F 7/033 | | G 0 3 F 7/033 |
| 7/00 | 5 0 2 | 7/00 |
| 7/004 | 5 0 5 | 7/004 |
| 7/11 | 5 0 1 | 7/11 |
| | | 5 0 2 |
| | | 5 0 5 |
| | | 5 0 1 |

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全7頁)

| | |
|--------------------------|--|
| (21)出願番号 特願平10-239875 | (71)出願人 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 |
| (22)出願日 平成10年(1998)8月26日 | (72)発明者 谷崎 彰男 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業 株式会社内 |
| (31)優先権主張番号 特願平9-268223 | (72)発明者 中野 寛子 静岡県富士市駿島2番地の1 旭化成工業 株式会社内 |
| (32)優先日 平9(1997)9月16日 | |
| (33)優先権主張国 日本 (J P) | (74)代理人 弁理士 野崎 鎮也 |

(54)【発明の名称】 フレキソ印刷版用感光性構成体

(57)【要約】

【課題】 デジタル情報化された画像を赤外線レーザーを用いて直接描画する製版プロセス用のフレキソ印刷版用感光性構成体において、非赤外線の遮蔽層と感光性樹脂層との密着力を良好なものとし、非赤外線の遮蔽層のはがれを解消し、さらに広い範囲での現像溶剤の選択を可能とするフレキソ印刷版用感光性構成体を提供する。

【解決手段】 (a)支持体、(b)感光性樹脂層、(c)赤外線レーザーで切除可能な非赤外線の遮蔽層をこの順序で積層し、(b)層のバインダーポリマーが、モノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンを重合して得られる熱可塑性エラストマーであり、かつ(c)層のバインダーポリマーが、モノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンからなる共重合体、又はその共重合体に水素添加処理したものであるフレキソ印刷版用感光性構成体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 支持体層と、(b) (a) 層上にあり、バインダーポリマーとしてモノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンを重合して得られる熱可塑性エラストマーを含む感光性樹脂層と、(c) (b) 層上にあり、バインダーポリマー、赤外線吸収物質、及び非赤外線の遮蔽物質を含む赤外線レーザーで切除可能な非赤外線の遮蔽層とからなるフレキソ印刷版用感光性構成体において、(c) 層のバインダーポリマーが、モノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンからなる共重合体又は、モノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンからなる共重合体を水素添加処理したものであることを特徴とするフレキソ印刷版用感光性構成体。

【請求項2】 (c) 層の上にさらに(d) カバーシートが設けられていることを特徴とする請求項1に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。

【請求項3】 (c) 層のバインダーポリマーが、スチレン含量が60-90重量%であるスチレン-共役ジエン共重合体である請求項1または2に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。

【請求項4】 (c) 層のバインダーポリマーが、スチレン含量が10-50重量%であるスチレン-共役ジエン共重合体の水素添加物である請求項1または2に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は写真ネガチブを用いることなく、デジタル情報となった画像を赤外線レーザーを用いて直接描画する製版プロセスに対応したフレキソ印刷版用感光性構成体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のフレキソ印刷版用感光性構成体はポリエステルフィルムなどを支持体とし、その上に熱可塑性エラストマー、少なくとも一つのモノマー、及び放射線に感応する少なくとも一つの開始剤を含む感光性樹脂層を積層したものが一般的である。

【0003】このようなフレキソ印刷版用感光性構成体からフレキソ印刷版を製版する手順としては、まず支持体を通して全面に紫外線露光を施し(バック露光)、薄い均一な硬化層を設ける。次いでネガフィルムを通して感光性樹脂層の面に画像露光(レリーフ露光)を行ない、未露光部分を現像用溶剤で洗い流して所望の画像、すなわちレリーフ像を得て印刷版となる。ここで感光層の上にはネガチブとの接触をなめらかなものにする目的で、しばしばスリップ層または保護層と呼ばれる薄膜が設けられている。

【0004】一方ネガフィルムを用いず、デジタル化された画像情報を直接描画することができるフレキソ版用感光性構成体およびその製版方法についての技術も知られている。その手法は感光性樹脂層上に設けられた非赤

外線を遮蔽する薄い層を、コンピューターで処理されたデジタル情報に基づいて赤外線レーザーで選択的に切除することによって、所望の画像を得るものである。感光性樹脂層上に画像を描画した後は、従来の製版プロセスをそのまま適用することができる。

【0005】すなわち既存の露光装置を用いて支持体側からバック露光を、赤外線レーザーで描かれた画像側からレリーフ露光を施し、その後現像工程を経てフレキソ印刷版となる。この製版方法は従来のネガフィルムを用いる方法に比べて、画像の修正が生じた際に新しいネガチブを作る必要がなく、デジタル化された画像データをコンピューター上で修正することで対応できるため、時間と労力が節約出来るという長所がある。また従来のネガチブに比較して寸法安定性においても有利であり、このことはレリーフ像の再現性、ひいては印刷品質の向上につながるものである。

【0006】特開平8-305030号公報では赤外線で切除可能な非赤外線の遮蔽層について、そのバインダーポリマーとして感光性樹脂層の少なくとも一つの低分子物質と実質的に非相溶であるものを用いることが記されている。このような特性を実現する目的で用いられるバインダーポリマーの例としては、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール/ポリエチレングリコールのグラフト共重合体、両性インターポリマー、アルキルセルロース、ヒドロキシアルキルセルロース、ニトロセルロース、エチレンとビニルアセテートとの共重合体、セルロースアセテートブチレート、ポリブチラール、環状ゴム、スチレンとアクリル酸との共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンとビニルアセテートとの共重合体、及びこれらポリマー群との組み合わせなどを挙げることができる。

【0007】しかしこれらのポリマー群から調製される非赤外線の遮蔽層には、感光性樹脂層の低分子物質との相溶性が乏しいことに起因する不具合がしばしば生じる。例えば非赤外線の遮蔽層と感光性樹脂層との親和性が小さい組み合わせにならざるを得ない場合、その密着力が小さく、レーザー描画前にカバーシートを剥離する際、非赤外線の遮蔽層が部分的に感光性樹脂層から剥離して、カバーシートの方に付着したまま剥ぎとられてしまうということがしばしば起こる。

【0008】或いはレーザー描画機のドラムに版を装着して描画する際に、版の上からテープでドラムに固定する方法が一般的であるが、非赤外線の遮蔽層と感光性樹脂層の密着力が十分でない場合、ドラムの回転中にこの部分が剥離して版がはずれ、版とレーザー描画装置に大きなダメージを与えることがある。このようなことを避けるため、版の周辺部の非赤外線の遮蔽層を予め感光性樹脂層から剥がしてから、その部分にテープ止め前をすることがおこなわれているが、製版作業の生産性を著しく低下させることになる。

【0009】さらに上述のポリマー群を用いて調整される非赤外線の遮蔽層と感光性樹脂層との間には、現像溶剤に対する溶解性の差が少なからず存在している。そのためにフレキソ印刷版用感光性構成体の大部分を占める感光性樹脂層に本来好適な溶剤を現像液として利用できないという実態がある。

【0010】典型的なフレキソ印刷版用感光性構成体の感光性樹脂層にはスチレン誘導体と共にジエンモノマーの重合体からなる熱可塑性エラストマーがバインダーポリマーとして用いられている。

【0011】現像液としては環境規制のために塩素系溶剤に代わって、石油系炭化水素やエステル系溶剤にアルコール類を混合した非塩素系溶剤が使用されるようになってきた。しかしながらこれら非塩素系の溶剤を用いた場合は、感光性樹脂層と赤外線で切除可能な非赤外線の遮蔽層の溶剤に対する溶解性の差が原因となって、不具合が発生することがある。

【0012】例えば熱可塑性エラストマーをバインダーポリマーとする感光性樹脂層と、ポリアミドをバインダーポリマーとする非赤外線の遮蔽層を組み合わせた場合、3-メトキシプロピルアセテートのような現像溶剤を用いると、非赤外線の遮蔽層の洗浄が不十分となり、感光性樹脂層の現像にむらが生じる。またセルロースアセテートブチレートをバインダーポリマーとする非赤外線の遮蔽層を組み合わせた場合も、石油系炭化水素とアルコール類との組み合わせからなる現像溶剤を用いるとやはり溶解性が不十分なため、現像後のレリーフの深さが均一とならないなどの不具合が生じる。

【0013】さらに現像溶剤中で完全に溶解しない非赤外線の遮蔽層は、膨潤したまま現像槽中に浮遊し、液循環の配管系のつまりを引き起こしたり、あるいはこの浮遊物の版への再付着など、製版工程での深刻な問題をしばしば引き起す。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明はネガフィルムを用いることなく、デジタル情報となった画像を赤外線レーザーを用いて直接描画する製版プロセスに対応したフレキソ印刷版用感光性構成体において、赤外線レーザーで切除可能な新規の非赤外線の遮蔽層を用いることで、感光性樹脂層との密着力を良好なものとし、且つカバーシート剥離時などに起こりうる非赤外線の遮蔽層のはがれの解消をはかるとともに、レーザー描画機のドラムに対する装着作業性を向上させ、さらに広い範囲での現像溶剤の選択を可能とするフレキソ印刷版用感光性構成体を提供することを課題とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、該課題の解決した本発明を完成するに至った。すなわち、本願は、以下の発明を提供する。

10 (1) (a) 支持体層と、(b) (a) 層上にあり、バインダーポリマーとしてモノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンを重合して得られる熱可塑性エラストマーを含む感光性樹脂層と、(c) (b) 層上にあり、バインダーポリマー、赤外線吸収物質、及び非赤外線の遮蔽物質を含む、赤外線レーザーで切除可能な非赤外線の遮蔽層とからなるフレキソ印刷版用感光性構成体において、(c) 層のバインダーポリマーが、モノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンからなる共重合体又は、モノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンからなる共重合体に水素添加処理をしたものであることを特徴とするフレキソ印刷版用感光性構成体。

【0016】(2) (c) 層の上にさらに(d) カバーシートが設けられていることを特徴とする上記(1)に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。

(3) (c) 層のバインダーポリマーが、スチレン含量が60-90重量%であるスチレン-共役ジエン共重合体である上記(1)又は(2)に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。

20 (4) (c) 層のバインダーポリマーが、スチレン含量が10-50重量%であるスチレン-共役ジエン共重合体の水素添加物である上記(1)又は(2)に記載のフレキソ印刷版用感光性構成体。

【0017】本発明で用いる(a) 支持体にはポリエステル、スチール、アルミなどの寸法安定な通常75μ～300μの厚みのフィルムを用いることができる。また感光性樹脂層との間には必要に応じて接着剤を用いても良い。

30 【0018】本発明における(b) 感光性樹脂層は、好みしくはバインダーポリマーとしてモノビニル置換芳香族炭化水素と共にジエンを重合して得られる熱可塑性エラストマーと、少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマー、及び光開始剤で構成されている。さらにはこの感光性樹脂層に要求される特性に応じて増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、着色剤などの添加剤を含むことができる。また、本発明に用いられる感光性樹脂層は赤外線に非感応であることが好ましい。

【0019】感光性樹脂層のバインダーポリマーとして用いられるモノビニル置換芳香族炭化水素モノマーと共にジエンモノマーを重合して得られる熱可塑性エラストマーにおいて、モノビニル置換芳香族炭化水素モノマーとしては、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等が、また共役ジエンモノマーとしてはブタジエン、イソブレン等が用いられ、代表的な例としてはスチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体や、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体などが挙げられる。

40 【0020】また少なくとも一種のエチレン性不飽和モノマーはバインダーポリマーと相溶性のあるもので、例としてはt-ブチルアルコールやラウリルアルコールな

どのアルコールとアクリル酸、メタクリル酸とのエステルやラウリルマレイミド、シクロヘキシリマレイミド、ベンジルマレイミドなどのマレイミド誘導体、あるいはジオクチルフマレートなどのアルコールとフマール酸のエステル、さらにはヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどの多価アルコールとアクリル酸、メタクリル酸とのエステルなどを挙げることができる。

【0021】また光開始剤としてはベンゾフェノンのような芳香族ケトン類やベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインソプロピルエーテル、 α -メチロールベンゾインメチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、2, 2-ジエトキシフェニルアセトフェノン等のベンゾインエーテル類などの公知の光重合開始剤の中から選択し、また組み合わせて使用することができる。

【0022】さらに本発明で用いられる感光性樹脂層には、要求される特性に応じて、増感剤、熱重合禁止剤、可塑剤、着色剤などの添加剤を含ませることができる。

【0023】感光性樹脂層は種々の方法で調製することができる。例えば配合される原料を適当な溶媒、例えばクロロホルム、テトラクロロエチレン、メチルエチルケトン、トルエン等の溶剤に溶解させて混合し、型枠の中に流延して溶剤を蒸発させ、そのまま板とすることができる。また溶剤を用いず、ニーダーあるいはロールミルで混練し、押し出し機、射出成形機、プレスなどにより所望の厚さの板に成形することができる。

【0024】本発明における（c）赤外線レーザーで切除可能な非赤外線の遮蔽層は、バインダーポリマーと赤外線吸収物質および非赤外線の遮蔽物質で構成される。なお、ここで用いられる「非赤外線」とは、赤外線以外の光線、例えば紫外線等を意味する。バインダーポリマーにはスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエンなどのモノビニル置換芳香族炭化水素とブタジエンやイソブレンなどの共役ジエンからなる共重合体や、あるいはモノビニル置換芳香族炭化水素と共役ジエンからなる共重合体に水素添加処理をしたものが用いられる。

【0025】これらバインダーポリマーで構成される非赤外線の遮蔽層は、感光性樹脂層中の低分子物質であるモノマーなどとの相溶性が良好であり、感光性樹脂層との密着力が大きく、かつ非赤外線の遮蔽層のレーザーによる切除性や画像形成性が良好であることが見出された。

【0026】ここでモノビニル置換芳香族炭化水素モノマーと共役ジエンモノマーの共重合体において、モノビニル置換芳香族炭化水素の含量は10～90%のものを用いることで所期の性能を実現することができるが、特にスチレンの含量が60～90重量%であるスチレン-ブタジエン共重合体である場合は、赤外線レーザーで切

除可能な非赤外線の遮蔽層の表面の粘着性が低く、さらにこの層をカバーシートから感光性樹脂層に転写する際の剥離抵抗が小さく剥離が容易であるので好ましい。またスチレン-ブタジエン共重合体がブロック共重合体である場合は、上述の効果がさらに顕著になり、より好ましい。

【0027】さらにスチレンの含量が10～50重量%であるスチレン-ブタジエン共重合体の水素添加物である場合は、赤外線レーザーで切除可能な非赤外線の遮蔽層の伸縮性が大きく、表面に亀裂が入りにくいという長所があり好ましい。ここでも水素添加前のスチレン-ブタジエン共重合体がブロック共重合である場合は上述の効果がさらに顕著であり、さらに好ましい。なおポリマー中のスチレン含量については、紫外分光光度計で260～290 nmのベンゼン環由来の吸光度を測定することであることができる。

【0028】赤外線吸収物質には通常750～2000 nmの範囲で強い吸収をもつ単体あるいは化合物が使用される。そのようなものの例としては、カーボンブラック、グラファイト、亜クロム酸銅、酸化クロームなどの無機顔料やポリフタロシアニン化合物、シアニン色素、金属チオレート色素などの色素類などが挙げられる。特にカーボンブラックは粒径が13～85 nmの広い範囲で使用が可能であり、粒径が小さいほど赤外線レーザーに対する感度も高くなる。これら赤外線吸収物質は、使用するレーザー光線で切除可能な感度を付与する範囲で添加される。一般的には10～80重量%の添加が効果的である。

【0029】非赤外線の遮蔽物質には、紫外光を反射または吸収する物質を用いることができる。紫外線吸収剤やカーボンブラック、グラファイトなどはその好例であり、所要の光学濃度が達成できるように添加量を設定する。一般的には2.0以上、好ましくは3.0以上の光学濃度となるように添加することが必要である。

【0030】赤外線の吸収物質と非赤外線の遮蔽物質の両方をかねてカーボンブラックを使用する場合の調製方法を例にあげると、適当な溶媒を用いてバインダーポリマー溶液を調製し、そこにカーボンブラックを分散させてからポリエステルフィルムなどのカバーシート上にコートィングし、その後このカバーシートを感光性樹脂層にラミネートまたはプレス圧着して赤外線レーザーで切除可能な非赤外線の遮蔽層を転写させる方法などが有効である。

【0031】バインダーポリマー溶液にカーボンブラックを分散させる方法としては、攪拌羽根による強制攪拌と超音波を利用した攪拌を併用する方法が効果的である。あるいはバインダーポリマーとカーボンブラックを、押し出し機やニーダーを用いて予備混練してから溶剤に溶解する方法も、カーボンブラックの良好な分散に有功である。またラテックス溶液の状態にあるポリマー

中に、カーボンブラックを強制分散させても良い。非赤外線の遮蔽層の厚みは、赤外線レーザーによる切除の感度と非赤外線の遮蔽効果を考慮して決定されるべきであるが、通常は0.1~20 g/m²、好ましくは1~5 g/m²の範囲で設定される。

【0032】カバーシートには20~200 μmのポリエステルフィルムやポリプロピレンフィルム、あるいはこれらのフィルムを積層したものが用いられるが、これらは非赤外線の遮蔽層を保護する目的で存在するものであり、赤外線レーザーで描画される前には除去されるものである。

【0033】製版工程で使用される赤外線レーザーとしては波長が750~2000 nmのものを用いることができる。このタイプの赤外レーザーとしては750~880 nmの半導体レーザーや1060 nmのNd-YAGレーザーが一般的である。これらレーザーの発生ユニットは駆動系ユニットとともにコンピューターで制御されており、感光性樹脂層上の非赤外線の遮蔽層を選択的に切除していくことにより、デジタル化された画像情報をフレキソ版用感光性構成体に付与するものである。

【0034】レーザーによる画像描画が終了した後、フレキソ版用感光性構成体の感光性樹脂層を光硬化するのに用いられる紫外線光源としては、高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーチ灯、キセノンランプ、太陽光などがある。紫外線を画像面から露光することにより所望のレリーフ像を得ることができるが、レリーフ像を未硬化部の洗い出し時の応力に対してより安定なものにするために、支持体の側からも全面露光を行うことが有効である。

【0035】感光性樹脂層に紫外線を照射して画像を形成させた後、非赤外線の遮蔽層と感光性樹脂層の未露光部を洗い出すのに用いられる現像溶剤としては、感光性樹脂層を溶解する性質を持つものであればいずれも使用できるが、例えばヘプチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエスチル類、石油留分、トルエン、デカリン等の炭化水素類、テトラクロロエチレンなどの塩素系溶剤等が好ましく用いられる。またこれらの溶剤にプロパノール、ブタノール、ペンタノール等のアルコール類を混合したものも用いることも可能である。

【0036】非赤外線の遮蔽層および未露光部の洗い出しへノズルからの噴射によって、又はブラシによるブラッシングでおこなわれる。得られた印刷版はリソス洗浄し、乾燥後に後露光を実施して仕上げをする。

【0037】

【発明の実施の形態】以下、実施例に基づき本発明の実施の形態を具体的に説明する。

【0038】

【実施例】実施例1~3、比較例1, 2

以下に示すポリマーを非赤外線の遮蔽層のバインダーポリマーとしてそれぞれ50重量部と、粒子径84 nmの

カーボンブラックである汎用カラーブラック#10（三菱化学製）50重量部をニーダーで混練したのものを、トルエン/酢酸エチル=1/9の混合溶剤に溶解、分散させて5重量%の均一な溶液を調製した。

【0039】【実施例1】タフプレン315（旭化成工業性、ステレン含量20重量%のステレン-ブタジエンブロック共重合体）

【実施例2】アサプレン420（旭化成工業製、ステレン含量40重量%のステレン-ブタジエンブロック共重合体）

【実施例3】クレイトンD-1107（シェル化学製、ステレン含量14重量%のステレン-イソブレンブロック共重合体）

【比較例1】マクロメルト6900（ヘンケル社製、ポリアミド）

【比較例2】CAB-381-0.1（コダック社製、セルロースアセテートブチレート）

【0040】次にこの溶液を100 μmの厚みのカバーシートとなるポリエステルフィルム上に、乾燥後の塗布量が5~6 g/m²となるようにナイフコーナーを用いて塗布し、80°Cで1分間乾燥して、赤外線で切除可能な非赤外線の遮蔽層を調製した。これらの光学濃度をDM-500（大日本スクリーン社製）で測定したところ、表1の結果が得られた。

【0041】次にタフプレンA（旭化成工業製、ステレン-ブタジエン-ステレンブロック共重合体）60重量部と、B-2000（日本石油化学製、液状ポリブタジエン）30重量部、1,9-ノナンジオールジアクリレート7重量部、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン2重量部、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.3重量部とをニーダーで混練し、感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物を125 μmのポリエステルフィルムの支持体と、先に調製したカバーシート上の非赤外線の遮蔽層とで挟み、3 mmのスペーサーを用いてプレス機で130°Cの条件で200 kg/cm²の圧力を4分間かけてフレキソ印刷版用感光性構成体を成形した。

【0042】このフレキソ印刷版用感光性構成体のカバーシートを剥離し、非赤外線の遮蔽層を感光性樹脂層に転写させたところ、実施例1~3では非赤外線の遮蔽層はしっかりと感光性樹脂層に密着しており、部分的な剥がれやめくれは認められなかった。一方比較例1では、非赤外線の遮蔽層の一部がカバーシート側に付着したままはぎ取られるという不具合が発生した。

【0043】次にこれらをレーザー書き込み装置のドラムに固定し、2.2 MW/cm²のエネルギー密度の半導体レーザーを用いて3%-120線/インチの網点パターンが得られるように、3度の重ね照射をしてそれぞれの非赤外線の遮蔽層を選択的に切除した。

【0044】非赤外線の遮蔽層の切除を終えた構成体

を、A F P - 1 5 0 0 露光機（旭化成工業製）上で 3 7 0 nm に中心波長を有する紫外線蛍光灯を用いて、まず支持体側から $3 \text{ } 0 \text{ } 0 \text{ mJ/cm}^2$ のバック露光をおこなった後、引き続き $8 \text{ } 0 \text{ } 0 \text{ mJ/cm}^2$ のレリーフ露光をおこなった。このときの露光強度をオーケ製作所製の UV 照度計 MO - 2 型機で UV - 3 5 フィルターを用いて、バック露光を行なう側である下側ランプからの紫外線をガラス板上で測定した強度は 4.0 mW/cm^2 、レリーフ露光側である上側ランプからの紫外線を測定した強度は 7.8 mW/cm^2 であった。

【0045】次にテトラクロロエチレン（溶剤 A）、およびテトラクロロエチレン / n-ブタノール（容積比：3 / 1、溶剤 B）、NYLO SOLV-II（BASF 社

表 1 非赤外線の遮蔽層のバインダーポリマーと現像性

| | 非赤外線の遮蔽層の バインダーポリマー | 光 学 濃 度 | 現像溶剤と現像性 | | | | |
|-------|------------------------|------------------|----------|------|------|------|------|
| | | | 溶剤 A | 溶剤 B | 溶剤 C | 溶剤 D | 溶剤 E |
| 実施例 1 | タフブレン 315 | 3.5 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 実施例 2 | アサブレン 420 | 3.2 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 実施例 3 | クレイトン D-1107 | 3.3 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |
| 比較例 1 | マクロメルト 6900 | 3.8 | 残さ有 | 良好 | 良好 | 残さ有 | 良好 |
| 比較例 2 | CAB-551-0.2 | 3.6 | 良好 | 良好 | 残さ有 | 良好 | 残さ有 |

【0047】実施例 4

アサフレックス 815（旭化成工業製、スチレン含量が約 77%（紫外分光法による測定値）のスチレン-ブタジエンブロックポリマー）65 重量部と粒子径 30 nm のカーボンブラックである、汎用カラーブラック #30（三菱化学製）35 重量部をニーダーで混練したのものを、トルエン / 酢酸エチル = 1 / 9 の混合溶剤に溶解、分散させて 5 重量% の均一な溶液を調製した。

【0048】次にこの溶液を $100 \mu\text{m}$ の厚みのカバーシートとなるポリエステルフィルム上に、乾燥後の塗布量が $5 - 6 \text{ g/m}^2$ となるようにナイフコーティングで塗布し、 80°C で 1 分間乾燥して、赤外線で切除可能な非赤外線の遮蔽層を調製した。この非赤外線の遮蔽層の表面は粘着性がなく取り扱いが容易であり、光学濃度を測定したところ、約 3.2 であった。

【0049】次に実施例 1 で用いた感光性樹脂組成物と、カバーシート上の非赤外線の遮蔽層を用いて先の実施例と同じ要領でフレキソ印刷版用感光性構成体を成形した。このフレキソ印刷版用感光性構成体のカバーシートを剥離したところ、カバーシートは容易に剥離でき、非赤外線の遮蔽層は速やかに感光性樹脂層に転写することができた。さらに非赤外線の遮蔽層はしっかりと感光性樹脂層に密着しており、剥がれやめくれなどは認められなかった。またこの時点でも非赤外線の遮蔽層の表面の粘着性は、殆ど感ずることは無かった。

【0050】この構成体をレーザー書き込み装置のドラ

製、溶剤 C）、3-メトキシブチルアセテート（溶剤 D）、トルエン（溶剤 E）をそれぞれの現像液として、A F P - 1 5 0 0 現像機（旭化成工業製）の回転するシリンドーに構成体を両面テープで貼り付けて、液温 25°C で 5 分間現像をおこなったところ、表 1 に示すように非赤外線の遮蔽層のバインダーポリマーにスチレンと共にジエンの共重合体を用いたもののみ、現像液中に浮遊する非赤外線の遮蔽層の溶け残りや、これらの版面への再付着などの現像残さなどが認められず、すべての現像溶剤に対して良好な現像性が認められた。

【0046】

【表 1】

ムの上で非赤外線の遮蔽層の上からテープで固定し、 10 MW/cm^2 のエネルギー密度の Nd-YAG レーザーを用いてドラムの回転数を毎分 2000 回転として、非赤外線の遮蔽層を選択的に切除し、 $3\% - 120$ 線 / インチの網点パターンを描画したところが、描画途中でドラムから版が剥がれることもなく、しっかりと固定されたまま良好な画像を得ることが出来た。

【0051】次に先の実施例 1 と同じ要領で、バック露光、レリーフ露光を施したあと、実施例 1 の溶剤 A ~ E をそれぞれ現像液として、A F P - 1 5 0 0 現像機（旭化成工業製）の回転するシリンドーに版を両面テープで貼り付けて、液温 25°C で現像をおこなったところ、いずれの溶剤に対しても 3 - 7 分以内で現像が完了し、現像残さなどの無い良好なレリーフ像を得ることができた。

【0052】実施例 5

タフテック M1913（旭化成工業製、スチレン含量 30% のスチレン-ブタジエンブロックポリマーに水素添加処理を施したポリマー）60 重量部と粒子径 30 nm のカーボンブラックである汎用カラーブラック #30（三菱化学製）40 重量部をニーダーで混練したのものを、トルエンに溶解、分散させて 5 重量% の均一な溶液を調製した。次にこの溶液を $100 \mu\text{m}$ の厚みのカバーシートとなるポリエステルフィルム上に、乾燥後の塗布量が $5 - 6 \text{ g/m}^2$ となるようにナイフコーティングで塗布し、 80°C で 1 分間乾燥して、赤外線で切除可能

な非赤外線の遮蔽層を調製した。この非赤外線の遮蔽層の表面は粘着性がなく取り扱いが容易であり、光学濃度を測定したところ、約4.0であった。

【0053】次に実施例1で用いた感光性樹脂組成物と、上述のカバーシート上の非赤外線の遮蔽層を用いて先の実施例1と同じ要領でフレキソ印刷版用感光性構成体を成形した。このフレキソ印刷版用感光性構成体のカバーシートを剥離したところ、カバーシートは容易に剥離でき、非赤外線の遮蔽層は完全に感光性樹脂層に転写することができた。さらに伸縮性は良好で、故意に構成体を屈曲しても表面のひび割れなどは観測されず、感光性樹脂層との密着も良好であった。

【0054】この構成体に対し実施例4と同様の条件でレーザーによる書き込み、レリーフ形成のための露光を

実施して、やはり実施例1と同じ溶剤A～Eを用いて現像を施したところ、いずれの溶剤でも3～7分以内で現像が完了し、現像残さなど無く良好なレリーフ像を得ることができた。

【0055】

【発明の効果】ネガフィルムを用いることなく、デジタル情報となった画像を赤外線レーザーを用いて直接描画する製版プロセスに対応したフレキソ印刷版用感光性構成体において、赤外線レーザーで切除可能な新規の非赤外線の遮蔽層を用いることで、感光性樹脂層との密着力を良好なものとし、カバーシート剥離時などに起こりうる非赤外線の遮蔽層のはがれが解消し、さらに広い範囲での現像溶剤の選択が可能となった。